

COATING LIQUID CONTAINING SILOXANE BASED POLYMER AND PRODUCTION THEREOF**Publication number:** JP8130247**Publication date:** 1996-05-21**Inventor:** KOSHIYAMA MASAMI; KODAMA KAZUMI; FUKUYAMA SHUNICHI; NAKADA YOSHIHIRO**Applicant:** NIPPON ZEON CO; FUJITSU LTD**Classification:**

- International: C08G77/02; C08G77/04; C09D183/00; C09D183/02; H01L21/312; H01L21/316; H01L21/768; H01L23/522; C08G77/00; C09D183/00; C09D183/02; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/768; C08G77/02; C09D183/02; H01L21/312

- European: H01L21/316

Application number: JP19940292176 19941031**Priority number(s):** JP19940292176 19941031**Also published as:** WO9613853 (A1)**Report a data error here****Abstract of JP8130247**

PURPOSE: To obtain a coating liquid containing a siloxane based polymer as a material of insulation film excellent in planarity, crack resistance, coating properties, adhesion to the substrate, etc., and a production method thereof. **CONSTITUTION:** A siloxane based polymer is dissolved uniformly into a polar organic solvent to produce a coating liquid containing a siloxane based polymer. The coating liquid containing a siloxane based polymer having the weight average molecular weight expressed in terms of polystyrene in the range of 500-1,500 and the ratio (Mw/Mn) between the weight-average molecular weight (Mw) and the number-average molecular weight (Mn) of 1.40 or less is produced by a gel permeation chromatography where at least one kind of alkoxy silane selected from a group of trialkoxy silane and tetraalkoxy silane is subjected to hydrolytic condensation polymerization at 5-45 deg.C under presence of water, an acid catalyst and a polar organic solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-130247

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/768				
C 0 8 G 77/02	NTZ			
C 0 9 D 183/02	PMN			
H 0 1 L 21/312		A		
			H 0 1 L 21/ 90	S
			審査請求 未請求 請求項の数5	FD (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-292176

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 腰山 雅巳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 児玉 和美

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサン系ポリマー含有塗布液及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】平坦性、耐クラック性、塗布性、基板との密着性などに優れた絶縁膜の材料としてシロキサン系ポリマー含有塗布液とその製造方法を提供する。

【構成】シロキサン系ポリマーを極性有機溶剤に均一に溶解したシロキサン系ポリマー含有塗布液であって、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれた少なくとも1種のアルコキシシランを、水、酸触媒、及び極性有機溶剤の存在下に、5～45℃の温度で加水分解縮重合することを特徴とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500～1,500で、かつ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーを含有する塗布液として製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを加水分解縮重合して得られたゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500～1,500で、かつ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーと、該シロキサン系ポリマーを均一に溶解するのに充分な量の極性有機溶剤とを含有することを特徴とするシロキサン系ポリマー含有塗布液。

【請求項2】 アルコキシシランが、トリアルコキシシラン10～90モル%とテトラアルコキシシラン90～10モル%とを含有する請求項1記載の塗布液。

【請求項3】 極性有機溶剤が、アセトン、炭素数1～4のアルコール類、及び炭素数1～2のアルキル基を有するプロピレングリコールモノアルキルエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の塗布液。

【請求項4】 トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを、水、酸触媒、及び極性有機溶剤の存在下に、5～45℃の温度で加水分解縮重合することを特徴とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500～1,500で、かつ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーを含有する塗布液の製造方法。

【請求項5】 加水分解縮重合して得られた反応溶液に、さらにアセトン、炭素数1～4のアルコール類、及び炭素数1～2のアルキル基を有するプロピレングリコールモノアルキルエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性有機溶剤を添加する請求項4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シロキサン系ポリマーと極性有機溶剤を含有する塗布液とその製造方法に関し、さらに詳しくは、平坦性、耐クラック性、塗布性、基板との密着性などに優れた塗膜を形成することができるシロキサン系ポリマー含有塗布液とその製造方法に関する。本発明の塗布液は、半導体素子の製造用材料、例えば、多層レジスト法における平坦化層、配線層間絶縁膜、半導体素子表面保護膜、PN接合保護膜などの絶縁膜形成用塗布液や半導体素子間分離用トレンチの穴埋め用材料などとして有用である。

【0002】

【従来の技術】 LSIなどの半導体素子の微細加工は、レジストを用いるリソグラフィ技術によって行われている。近年、半導体素子の高集積化に伴い、最小加工寸法

の微細化のみならず、多層化が要求されるようになってきている。半導体素子の多層化は、加工基板の高段差化をもたらしている。例えば、第一層のパターンが形成された基板の表面には、微細な凹凸が多数存在している。この凹凸が原因となってレジストの解像度が低下する。解像度の低下を防ぐためには、凹凸をなくさなければならない。しかし、基板の段差(凹凸)を覆うために、レジスト膜厚を厚くすると、解像度が低下する。

【0003】 従来、レジストを用いるリソグラフィ技術によって、段差を持つ基板の上にサブミクロン領域の寸法を加工する方法として、様々な多層レジスト法が提案されている。多層レジスト法においては、一般に、厚いポリマー膜からなる下層によって基板の段差を平坦化し、該下層(平坦化層)の上に薄いレジスト膜からなる上層を設ける方法が採用されている。そして、薄いレジスト上層に高解像度のパターンを形成し、このパターンを下層の厚いポリマー層へ転写する。上層レジストパターンの下層への転写は、酸素プラズマを用いた異方性の高いドライエッチングによって行われる。

【0004】 このような多層レジスト法には、膜厚ポリマー下層とレジスト上層との間に、二酸化シリコンや窒化シリコンなどの真空蒸着膜あるいはスピン塗布のできるスピン・オン・ガラス膜が配置された三層レジストを用いる方法、及び膜厚ポリマー下層と酸素プラズマドライエッチングに対する耐性を有するレジストからなる上層の二層レジストを用いる方法などが知られている。いずれの場合も、下層の役割は、基板の段差の平坦化と、後続の基板のドライエッチング時の保護膜として機能することである。下層の平坦化層を形成するポリマーとしては、ノボラック系ポジ型レジストやポリイミドを加熱硬化したものが汎用されているが、シロキサン系ポリマーを使用することも提案されている。

【0005】 例えば、特開昭64-9231号には、アルコキシシランとして、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、及びジアルコキシシランを用いて、水と触媒及び必要に応じて溶剤の存在下に加水分解縮重合し、次いで、生成するアルコールと溶剤を60℃以下で留去することにより、三次元化した絶縁膜形成用シロキサン系ポリマーを製造する方法が開示されている。このようにして三次元化されたシロキサン系ポリマーの重量平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は、5,000～50,000、好ましくは8,000～30,000であり、5,000以下では製膜性の悪化や残膜率の低下を来すとされている(該公報第4頁左下欄)。該公報には、重量平均分子量が15,000で分散度Q(Mw/Mn)が6.0の三次元化シロキサン系ポリマーを合成し、その溶液を1μm段差のアルミニウム配線パターンが形成されたシリコンウエハ上にスピンコートした後、450℃で熱処理したところ、溝の穴埋性並びに平坦性が良好で、クラックのない絶縁膜の形成された

ことが示されている(実施例1)。しかし、本発明者らの検討結果によれば、該公報に記載の三次元化シロキサン系ポリマーは、平坦化特性が充分ではなく、多層レジスト法における平坦化層の形成用材料としては未だ不十分であることが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、平坦性、耐クラック性、塗布性、基板との密着性などに優れた塗膜(絶縁膜)を形成することができるシロキサン系ポリマー含有塗布液とその製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、トリアルコキシシランとテトラアルコキシシランを、水、酸触媒、及び極性有機溶剤の存在下に、5~45℃で加水分解縮重合させることにより合成されるポリシロキサン系ポリマーであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により測定した重量平均分子量が500~1,500で、かつ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーと、該シロキサン系ポリマーを均一に溶解するのに十分な量の極性有機溶剤とを含有する溶液を塗布液として使用すると、優れた平坦特性を示すことを見いだした。

【0007】この塗布液は、塗布性が良好で、耐クラック性、基板との密着性、絶縁性、ドライエッチング耐性にも優れた塗膜を与えることができる。また、縮重合時に使用する溶剤、あるいは重合溶液を希釈するのに使用する溶剤の種類を選択することにより、保存安定性を向上させることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを加水分解縮重合して得られたゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500~1,500で、かつ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーと、該シロキサン系ポリマーを均一に溶解するのに十分な量の極性有機溶剤とを含有することを特徴とするシロキサン系ポリマー含有塗布液が提供される。

【0009】また、本発明によれば、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを、水、酸触媒、及び極性有機溶剤の存在下に、5~45℃の温度で加水分解縮重合することを特徴とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500~1,500で、かつ、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーと、該シロキサン系ポリマーを均一に溶解するのに十分な量の極性有機溶剤とを含有することを特徴とするシロキサン系ポリマー含有塗布液が提供される。

Mn)が1.40未満のシロキサン系ポリマーを含有する塗布液の製造方法が提供される。

【0010】以下、本発明について詳述する。

アルコキシシラン

本発明では、アルコキシシランとして、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを使用する。トリアルコキシシランは、一般式 $R^1Si(OR^2)_3$ で表され、テトラアルコキシシランは、一般式 $Si(OR^3)_4$ で表される。ただし、これらの式中、 $R^1 \sim R^3$ は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~10のアリール基である。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ が、炭素数1~3のアルキル基であるものが好ましい。

【0011】トリアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン類を挙げることができる。これらの中でも、メチルトリメトキシシラン、及びメチルトリエトキシシランが好ましく、メチルトリエトキシシランが特に好ましい。テトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどを挙げることができる。これらの中でも、テトラメトキシシラン、及びテトラエトキシシランが好ましく、テトラエトキシシランが特に好ましい。

【0012】トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランは、共にアルコキシ基の炭素数が1~3のものが好ましい。アルコキシ基の炭素数が多くなると、縮重合時に加水分解反応が起こりにくく、所望のポリマーを得ることが困難となる。トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランは、それぞれ単独で、あるいは両者を組み合わせて使用することができる。耐クラック性などの塗膜の諸特性や基板との密着性の観点から、両者を併用することが好ましい。両者を併用する場合、トリアルコキシシランとテトラアルコキシシランの使用割合(モル比)は、通常、1.0~9.0:9.0~1.0、好ましくは2.0~7.0:8.0~3.0、より好ましくは3.0~6.0:7.0~4.0である。トリアルコキシシランの使用割合が大きくなると、基板に対する塗膜の密着性が低下し、テトラアルコキシシランの使用割合が大きくなると、塗膜の硬さが増大して、クラックを生じ易くなる傾向がみられる。

【0013】加水分解縮重合

本発明のシロキサン系ポリマーは、トリアルコキシシラン及びテトラアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを、水、酸触媒、及び極性有機溶剤の存在下に、5~45℃の温度で加水分解縮重合することにより合成することができる。水の量は、トリアルコキシシランとテトラアルコキシシランの

全アルコキシ基に対して、通常、0.5～3当量、好ましくは0.7～2当量、より好ましくは0.8～1.5当量である。使用する水の量が少なすぎると、未縮合基としてアルコキシ基が多くなり、逆に、多すぎる場合には、ゲル化し易くなるため、いずれも好ましくない。

【0014】酸触媒としては、シロキサン系ポリマーの製造で通常使用される酸触媒を用いることができ、具体例として、硝酸、塩酸、硫酸などを挙げることができる。酸触媒の使用量は、酸触媒の種類により異なるが、通常、3～2,000ppm程度の範囲で用いられる。10 硝酸を触媒とする場合には、その使用量は、通常、50～1,500ppm、好ましくは200～800ppmである。

【0015】極性有機溶剤としては、シロキサン系ポリマーの製造に一般的に用いられる溶剤を使用することができるが、低分子量のポリマーを得るためには、アセトン；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの炭素数1～4のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキル部分が炭素数1～2の20 プロピレングリコールモノアルキルエーテル類などが好ましい。これらの中でも、アセトン、炭素数1～4のアルコール類、及びアルキル部分の炭素数が1～2のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類が保存安定性の観点から好ましい。

【0016】極性有機溶剤の使用量は、トリアルコキシシランとテトラアルコキシシランの全アルコキシ基に対して、通常、0.1～1.5当量、好ましくは0.3～1.3当量、より好ましくは0.5～1.0当量である。アルコキシシランの加水分解縮重合は、5～45℃ 30 の温度範囲内で行うことが必要である。反応温度は、好ましくは10～30℃である。反応温度が低すぎると、加水分解縮重合反応の進行が遅くなり、45℃を越えると、得られるシロキサン系ポリマーの重量平均分子量が大きくなり、平坦特性が損なわれる。反応時間は、温度や極性有機溶剤量などにより異なるが、通常、2～72時間であり、約20℃で反応させる場合、通常、4～6時間である。

【0017】シロキサン系ポリマーと塗布液

このようにして得られるシロキサン系ポリマーは、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が500～1,500で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.40未満、好ましくは1.30以下の低分子量かつ低分散性のポリマーである。シロキサン系ポリマーの重量平均分子量が1,500を越え、また、Mw/Mnが1.40以上になると、平坦特性が悪化する。

【0018】このシロキサン系ポリマーは、該シロキサン系ポリマーを均一に溶解するのに充分な量の極性有機

成する。縮重合反応の際に使用した極性有機溶剤の量が、生成シロキサン系ポリマーを均一に溶解するに足る量であれば、反応溶液に追加の極性有機溶剤を添加しなくてもよいが、塗布液の濃度を調整し、さらには、塗布液の貯蔵安定性を高めるために、極性有機溶剤で希釈することが好ましい。

【0019】希釈用の極性有機溶剤としては、本発明のシロキサン系ポリマーが溶解するものであれば特に制限されないが、特定の極性有機溶剤を用いると、保存中のポリシロキサン系ポリマーの分子量の上昇を防いで、平坦化特性を保持することができ、しかも塗布特性にも優れた効果を示すことができる。このような極性有機溶剤としては、アセトン；プロピレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキル部の炭素数が1～2のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、i-ブタノール、イソブタノールなどの炭素数1～4のアルコール類；これらの2種以上の混合溶剤を挙げることができる。

【0020】極性有機溶剤として、例えば、アルキル部の炭素数が3以上のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、炭素数が5以上のアルコール類、エーテル類、ジオール類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類などを用いても、保存安定性を高めることができないが、逆に、シロキサン系ポリマーの分子量を増大させて、塗布性や平坦性に悪影響を及ぼすことがある。勿論、本発明の目的を達成する限りにおいて、前記の好ましい極性有機溶剤以外の溶剤を併せて用いることができる。

【0021】希釈用の極性有機溶剤の使用量は、塗膜の厚さに合わせて適宜選択することができるが、その使用量が少ないと、保存中におけるシロキサン系ポリマーの分子量の上昇の割合が大きくなり、逆に、使用量が多すぎると、ポリマー濃度が低下しすぎて、塗膜の厚さが十分確保できないので、いずれも好ましくない。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマー反応溶液と希釈用の極性有機溶剤との混合割合(重量比)は、通常、90:10～20:80、好ましくは80:20～30:70である。

【0022】本発明のシロキサン系ポリマー含有塗布液は、低分子量かつ低分散性のシロキサン系ポリマーを含有しており、配線済みの基板にスピンコート法などにより塗布すると、基板上の配線による段差を平坦に埋め込む膜(平坦化膜)を形成することができる。得られた塗膜は、耐クラック性、及び基板との密着性に優れており、比誘電率や応力は従来品と同等の特性を有している。したがって、本発明のシロキサン系ポリマー含有塗布液は、多層レジスト法における平坦化層などの半導体

布液は、配線層間絶縁膜、半導体素子表面保護膜、PN接合保護膜などの半導体絶縁膜形成用塗布液や素子間分離用トレンチの穴埋め用材料などとしても有用である。

【0023】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) 重量平均分子量の測定

GPC法により測定した値を、TSK standard POLYSTYRENEを用いたポリスチレン（標準球）換算値で表した。GPC法の測定は、装置として東ソー社製のHLC-8020を使用し、カラムとして東ソー社製のG2000Hを2本接続し、検出器としてIR、溶離液としてテトラヒドロフランを使用して行った。流量は、1ml/分とした。

(2) 分散度の測定

重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、常法により、次の式より求めた。

$$Q = M_w / M_n$$

【0024】【実施例1】メチルトリエトキシシラン285g、テトラエトキシシラン417g、及びアセトン654gを攪拌機付3リットルフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液232gを加えた。反応温度を15～25℃に保ちながら6時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が700で、分散度が1.18であった。反応溶液中の水含量は、5.8重量%であった。この反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤923gを加え、半導体絶縁膜形成用塗布液とした。

【0025】【実施例2】メチルトリエトキシシラン7.13g、テトラエトキシシラン10.41g、及びアセトン16.35gを攪拌機付100mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液5.76gを加えた。反応温度を18～25℃に保ちながら29時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が900で、分散度が1.25であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤2328gを加え、塗布液とした。

【0026】【実施例3】メチルトリエトキシシラン7.13g、テトラエトキシシラン10.41g、及びアセトン16.35gを攪拌機付100mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液5.76gを加えた。反応温度を43～45℃に保ちながら4時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が1,000で、分散度が1.32であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤2

3.28gを加え、塗布液とした。

【0027】【実施例4】メチルトリエトキシシラン4.26g、テトラエトキシシラン20.83g、及びアセトン25.55gを攪拌機付200mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液11.52gを加えた。反応温度を15～25℃に保ちながら5時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が700で、分散度が1.11であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤42.37gを加え、塗布液とした。

【0028】【実施例5】メチルトリエトキシシラン4.26g、テトラエトキシシラン20.83g、及びアセトン18.58gを攪拌機付200mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液11.52gを加えた。反応温度を15～25℃に保ちながら5時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が800で、分散度が1.17であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤43.46gを加え、塗布液とした。

【0029】【実施例6】メチルトリエトキシシラン7.83g、テトラエトキシシラン20.82g、及びアセトン32.70gを攪拌機付200mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液11.52gを加えた。反応温度を18～25℃に保ちながら26時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が900で、分散度が1.20であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤48.66gを加え、塗布液とした。

【0030】【実施例7】メチルトリエトキシシラン10.70g、テトラエトキシシラン20.82g、及びアセトン32.70gを攪拌機付200mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液11.52gを加えた。反応温度を18～25℃に保ちながら26時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が1,000で、分散度が1.21であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混合溶剤44.48gを加え、塗布液とした。

【0031】【実施例8】メチルトリエトキシシラン7.13g、テトラエトキシシラン10.41g、及びアセトン16.35gを攪拌機付1リットルフラスコに入れ、攪拌しながら100ppmの硝酸水溶液57.83gを加えた。反応温度を15～25℃に保ちながら72時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が1,300で、分散度が1.36であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7（重量比）混

合溶剤233.04gを加え、塗布液とした。

【0032】[実施例9] メチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの代わりにメチルトリメトキシシラン5.45gとテトラメトキシシラン7.61gを用いる以外は、実施例4と同様の方法により加水分解縮重合を行い、次いで、同様に塗布液を調製した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が700で、分散度が1.34であった。

【0033】[実施例10] 溶媒をアセトンの代わりにプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いる以外は、実施例1と同様の方法により加水分解縮重合を行い、次いで、同様に塗布液を調製した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が700で、分散度が1.12であった。

【0034】[比較例1] メチルトリエトキシシラン7.13g、テトラエトキシシラン10.41g、及びアセトン16.35gを攪拌機付100mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液5.76gを加えた。反応温度を62℃に保ちながら4時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が1,600で、分散度が1.40であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7 (重量比) 混合溶剤23.28gを加え、塗布液とした。

【0035】[比較例2] メチルトリメトキシシラン *

* 5.45g、テトラメトキシシラン7.61g、及びアセトン16.35gを攪拌機付100mlフラスコに入れ、攪拌しながら400ppmの硝酸水溶液5.76gを加えた。反応温度を56℃に保ちながら6時間攪拌した。加水分解縮重合により得られたシロキサン系ポリマーは、重量平均分子量が1,700で、分散度が1.41であった。反応溶液にイソプロピルアルコール/n-ブタノールの40/7 (重量比) 混合溶剤23.28gを加え、塗布液とした。

【0036】<試験例1>

平坦特性試験

実施例1~10及び比較例1~2で調製した各塗布液を、幅0.4~0.5μm、高さ0.5μm、配線間隔0.3~0.4μmのアルミニウム配線パターン形成されたシリコン基板上に、スピナーを用いて最終の膜厚が3,000オングストロームとなるよう適当な回転数で5秒間スピン塗布した。塗布後250℃で2分間溶剤を乾燥し、次いで、窒素ガス中、450℃で30分間の熱処理を施した。シロキサン系ポリマー塗布液による絶縁層が形成された当該ウエハを破断し、溝の穴埋性並びに平坦性を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。この結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

		メチルトリメトキシシラン/テトラメトキシシラン(*1) (モル比)	水 (#2)	極性 溶媒 (#3)	反応 温度 (℃)	硝酸 濃度 (ppm)	反応 時間 (hr)	重量平 均分子 量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	平坦 性 (#4)
実 施 例	1	0.8/1	1	0.875	15-25	400	6	700	1.18	○
	2	0.8/1	1	0.875	18-25	400	29	900	1.25	○
	3	0.8/1	1	0.875	40-45	400	4	1000	1.32	△
	4	0.8/1	1	0.875	15-25	400	5	700	1.11	○
	5	0.8/1	1	0.875	15-25	400	5	800	1.17	○
	6	1/1	0.91	0.800	18-25	400	26	900	1.20	○
	7	0.6/1	1.1	0.965	18-25	400	26	1000	1.21	○
	8	0.8/1	1	0.875	18-25	100	72	1300	1.36	△
	9	0.8/1	1	0.875	15-25	400	5	700	1.34	△
	10	0.8/1	1	0.875	15-25	400	6	700	1.12	○
比 較 例	1	0.8/1	1	0.875	60-62	400	4	1600	1.40	×
	2	0.8/1	1	0.875	52-56	400	6	1700	1.41	×

【0038】(*1) 実施例1~8、実施例10、及び比較例1は、アルコキシがエトキシであり、実施例9、及び比較例2は、アルコキシがメトキシである。

(*2) 水の量は、全アルコキシ基に対する当量である。

(*3) 反応に使用した有機極性溶媒の量は、全アルコキシ基に対する当量である。実施例1~8と比較例1~

2は、アセトンであり、実施例10は、プロピレングリコールモノメチルエーテルである。

(*4) 平坦性は、実施例1の塗布液を用いて得られた基板の平坦性を基準とした相対評価である。○：平坦性に優れている、△：平坦性が良好である、×：平坦性が不良である。

【0039】<試験例2>

平坦特性維持試験

実施例1で得た加水分解縮重合後の反応溶液を、表2記載の各極性有機溶剤でそれぞれ希釈し、次いで、希釈液を密閉ポリエチレン溶液に入れ、40℃の恒温槽中で7*

* 2時間保持した。その後、試験例1と同様の方法により平坦性を評価した。この結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

有機溶剤	希釈率(*1)	分子量(*2)	塗布性(*3)	平坦性(*3)
プロピレングリコールモノメチルエーテル	70/30	1.30	○	◎
プロピレングリコールモノエチルエーテル	70/30	1.39	○	○
プロピレングリコールモノブチルエーテル	70/30	1.50	○	×
メタノール	70/30	1.23	○	◎
エタノール	70/30	1.22	○	◎
イソプロパノール	70/30	1.28	○	◎
イブタノール	70/30	1.37	○	○
4-メチル-2-ペンタノール	70/30	1.56	○	×
エチレングリコールモノエチルエーテル	70/30	1.27	×	—
メチルエチルケトン	70/30	1.37	△	○
アセトン	70/30	1.31	○	◎
ジエチレングリコール	70/30	2.31	×	—
乳酸エチル	70/30	3.32	○	×

【0041】(*1) ポリマー反応溶液/希釈溶剤の重量比

(*2) 40℃、72時間経過時の重量平均分子量 ($\times 10^3$)

(*3) 塗布性及び平坦性は、溶剤としてポリマー反応溶液/アセトン=80/20の40℃、72時間経過時の塗布性及び平坦性を基準にして、各溶剤についての相対評価とした。◎：非常に優れている、○：優れている、△：良好である、×不良である。ただし、塗布性が×のものは、平坦性の観察は不能であった。

※【0042】

【発明の効果】本発明によれば、平坦性、耐クラック性、塗布性、基板との密着性などに優れた塗膜を形成することができるシロキサン系ポリマー含有塗布液とその製造方法が提供される。本発明の塗布液は、半導体素子の製造用材料、例えば、多層レジスト法における平坦化層、配線層間絶縁膜、半導体素子表面保護膜、PN接合保護膜などの絶縁膜形成用塗布液や素子間分離用トレンチの穴埋め用材料等として有用である。

※

フロントページの続き

(72)発明者 福山 俊一
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 中田 義弘
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内